

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247434

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

C08L 83/04
C09D183/04

(21)Application number : 06-037997

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1994

(72)Inventor : KIMURA HIROSHI
SHIMOZU HIROYOSHI

(54) WATER-DISPERSIBLE SILICONE RESIN COMPOSITION

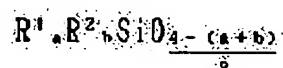
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition consisting of a specific silicone resin particulate matter, water, a surfactant and a specific silicone resin emulsion, excellent in safety, film-forming property and weather resistance, heat resistance, water resistance and water repellency after curing and useful for coating, etc.

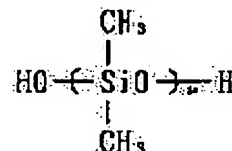
CONSTITUTION: This resin composition is composed of (A) 100 pts.wt. of a granulate matter of a polyorganosiloxane resin expressed by average unit of formula I [R is a (substituted)monovalent hydrocarbon group; $0.2 \leq (n) < 2.0$] and having 50–250° C softening point, (B) 20–10000 pts.wt. of water, (C) 0.1–10 pts.wt. of a surfactant such as a nonionic surfactant and (D) 0.1–300 pts.wt. of an emulsion of a polyorganosiloxane expressed by an average unit of formula II [R1 is a (substituted) 1–20C monovalent hydrocarbon group or H; R2 is OH or a hydrolyzable group; (a) and (b) each is a number satisfying the formulas $0 < (a) < 3$, $0 < (b) < 2$ and $1.9 < (a+b) < 2.2$] and containing OH and a hydrolyzable group in the molecule e.g. a polymer of formula III (P is a polymerization degree). Furthermore, average particle diameter of the component A is preferably 0.1–500 μ m.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-247434

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int. Cl. ⁶

C08L 83/04

C09D183/04

識別記号

LRZ

PMU

F I

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-37997

(22) 出願日 平成6年(1994)3月9日

(71) 出願人 000221111

東芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 木村 博

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(72) 発明者 下津 弘義

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 水分散シリコン樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 有機溶剤を使用せず、取扱い上の安全性及び環境衛生上の特性に優れ、加熱硬化によって耐候性、耐熱性、耐水性、撥水性に優れた被膜を形成する、コーティング剤等として有用な水分散シリコン樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 軟化点が50～250℃の特定のポリオルガノシロキサン樹脂の粒状物100重量部、(B) 水20～1000重量部、(C) 界面活性剤0.1～10重量部及び(D) 1分子中に少なくとも1個の水酸基または加水分解性基を含有する特定のポリオルガノシロキサンのエマルジョン0.1～300重量部からなる水分散シリコン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】(A) 一般式 $R_n SiO_{(4-n)/2}$

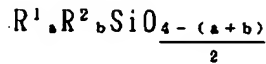
(ここで、R は同一又は異種の置換もしくは非置換の 1 価炭化水素基を示し、n は $0.2 \leq n < 2.0$ を満たす数である。) で表され、軟化点が $50 \sim 250$ °C のポリオルガノシロキサン樹脂の粒状物 100 重量部

(B) 水 20~10000 重量部

(C) 界面活性剤 0.1 ~10 重量部

(D) 一般式

【化 1】



(ここで、R¹ は同一又は異種の置換もしくは非置換の炭素数 1~20 の 1 価炭化水素基又は水素原子、R² は水酸基又は加水分解性基を示し、a、b は、 $0 < a < 3$ 、 $0 < b < 2$ 、 $1.9 < a + b < 2.2$ を満たす数である。) で表される 1 分子中に少なくとも 1 個の水酸基または加水分解性基を含有するポリオルガノシロキサンのエマルジョン 0.1 ~300 重量部からなる水分散シリコン樹脂組成物。

【請求項 2】 成分(A) の粒状物が、 $0.1 \sim 500 \mu m$ の平均粒子径を有するものである請求項 1 記載の水分散シリコン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は水分散シリコン樹脂組成物に関し、さらに詳しくは優れた耐候性、耐熱性、耐水性を有する被膜を形成する、コーティング剤として有用な水分散シリコン樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】従来から、シリコン樹脂は耐候性、耐熱性、耐水性、撥水性が優れていることから、耐熱塗料、耐候塗料用のビヒクルとして広く利用されており、また撥水、防湿、防汚、離型を目的としたコーティング剤としても広く利用されている。しかしながら、一般にシリコン樹脂は、有機溶剤の溶液となっており、塗料のビヒクルとした場合に、引火性などから取扱い上の安全性の問題があり、また、有機溶剤の揮散による環境汚染の問題があった。このためシリコン樹脂を、乳化剤を用いてエマルジョンにする技術、あるいはシリコン樹脂に親水性基を導入して水溶性にする技術などが知られている。しかし、乳化剤を用いてエマルジョンにする場合にも、一般にシリコン樹脂を有機溶剤に希釈することが必要であり、さらに多量に界面活性剤を使用するため、得られる被膜の耐候性、耐熱性、耐水性、撥水性等の特性が低下するという問題があった。また親水性基を導入して水溶性にしたものは、得られる被膜の耐熱性、耐候性等が十分なものとはならないという問題があった。また、末端に水酸基を含有するポリオルガノシロキサンをコロイドシリカの存在下に

重合して得られるシリコン水性乳濁液が知られているが(特開昭61-272264号公報参照)、ポリオルガノシロキサンを原料とするために、コーティング剤として使用した場合、十分な硬さの被膜を得るのが難しく、硬さを得るためにコロイドシリカの配合量を多くすると、得られる乳濁液の安定性が低下するという問題があった。更に、シリコンゴム粒状物と水と界面活性剤からなるシリコンゴム粒状物の水分散液(特開昭63-309565号公報参照)、有機溶剤に不溶の粉末状のシルセスキオキサンの乳濁液(特開昭62-43424 号公報参照)が知られているが、これらは、シリコンの硬化物の水分散液または乳濁液であり、コーティング剤として使用した場合に、十分な耐水性、撥水性、耐久性を有する被膜を得るのは困難であった。

【0003】

【発明の目的】本発明は有機溶剤を使用せず、取扱い上の安全性及び環境衛生上の特性に優れ、加熱硬化によって耐候性、耐熱性、耐水性、撥水性に優れた被膜を形成する、コーティング剤等として有用な水分散シリコン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【発明の構成】本発明者らは上記目的を達成すべく研究を重ねた結果、軟化点が $50 \sim 250$ °C のポリオルガノシロキサンを微粒子として水中に分散させた分散液とポリオルガノシロキサンのエマルジョンとを混合することで、コーティング剤として有用な、水分散シリコン樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は

(A) 一般式 $R_n SiO_{(4-n)/2}$

(ここで、R は同一又は異種の置換もしくは非置換の 1 価炭化水素基を示し、n は $0.2 \leq n < 2.0$ を満たす数である。) で表され、軟化点が $50 \sim 250$ °C のポリオルガノシロキサン樹脂の粒状物 100 重量部

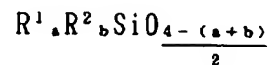
(B) 水 20~10000 重量部

(C) 界面活性剤 0.1 ~10 重量部

(D) 一般式

【0005】

【化 2】



【0006】(ここで、R¹ は同一又は異種の置換もしくは非置換の炭素数 1~20 の 1 価炭化水素基又は水素原子、R² は水酸基又は加水分解性基を示し、a、b は、 $0 < a < 3$ 、 $0 < b < 2$ 、 $1.9 < a + b < 2.2$ を満たす数である。) で表される 1 分子中に少なくとも 1 個の水酸基または加水分解性基を含有するポリオルガノシロキサンのエマルジョン 0.1 ~300 重量部からなる水分散シリコン樹脂組成物に関するものである。

【0007】本発明の(A) 成分のポリオルガノシロキサン樹脂の粒状物は、(B) 成分の水に分散されて、均一な

水分散シリコーン樹脂組成物を形成し、加熱によって硬化して良好な被膜を形成する主要成分となるものである。このポリオルガノシロキサンは前記一般式で表されるものであり、式中、R は同一又は異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示し、R としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基、ラウリル基、ステアリル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビニルフェニル基などのアラルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などの一価炭化水素基またはエポキシ基、アミノ基、メタクリロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ポリオキシアルキレン基、メルカプト基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子などで置換された一価炭化水素基が例示されるが、得られる被膜の耐熱性、撥水性等から、非置換の一価炭化水素基が好ましく、特に炭素数 1~4 のアルキル基もしくはフェニル基が好ましい。又、式中、 n は $0.2 \leq n < 2.0$ を満たす数であり、 n が 0.2 より小さいと得られる被膜がもろくなり、また撥水性も低下する。 n が 2.0 より大きいと得られる被膜の硬さが不十分となり、また耐久性も低下する。好ましくは $1.0 \leq n < 1.8$ である。本発明の(A)成分は、このような n の値をとり、 n が 2 以上の場合のポリオルガノシロキサンとは異なって $\text{RSiO}_{0.75}$ 、 $\text{SiO}_{0.75}$ などの単位を含有し、一般に分岐構造を有する。また本発明の(A)成分はシラノール基を含有するものが好ましく、その際のシラノール基含有量は、良好な水への分散物が得られ良好な硬化性を有することから 0.01重量%以上が好ましく、また得られる被膜の耐久性、撥水性等からは 20重量%以下が好ましい。特に好ましくは 0.1~5重量%である。また本発明の(A)成分は 50~250℃、好ましくは 80~150℃の軟化点を有することが必要である。軟化点が 50℃より低いと癒着などにより粒状物が得られにくくなり、250℃より高いと良好な硬化被膜が得られにくくなる。本発明の(A)成分は粒状物であり、粒状物として水に分散させるところに本発明の特徴の一つがある。粒状物は、平均粒子径が 0.01~500 μm が好ましく、特に 0.1~30 μm が好ましい。このような粒状物とすることにより有機溶剤を使用することなく、良好な水分散組成物が得られ、またこれから形成される硬化被膜の特性も良好なものとなる。(A)成分の粒状物は、ポリオルガノシロキサン樹脂を単独で、ボールミル等を使用して得ることができるが、(B)成分や他の成分と混合してサンドグライNDER等を使用して、分散と同時に粒状物とすることも可能である。また(A)成分のポリオルガノシロキサン樹脂は、オルガノトリクロロシラン、ジオルガノジクロロシラン、トリオルガノクロロシランあるいはテトラクロロシラン、もしくはこれらに対応するアルコキシシランの 1 種もしくは 2 種以上を加水分解することにより得られる。分子量の大きさは特に制限されず、前述の軟化点を

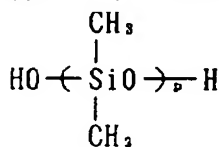
示すような重合度となればよい。またアルコキシシランを用いて加水分解した場合、生成したシラノール基と残存したアルコキシ基が共存するようなポリオルガノシロキサン樹脂が得られることもあるが、このようなものでも前記軟化点を有すれば使用が可能である。

【0008】本発明の(B)成分の水は、(A)成分の粒状物及びその他の成分を分散又は溶解することにより、均一な、水分散性シリコーン樹脂組成物を得るためのものであり、水であれば特に限定されない。(B)成分の水の配合量は、(A)成分のシロキサン樹脂 100重量部に対して、20~10000 重量部であり、好ましくは 50~5000 重量部使用される。10000 重量部より多いと被膜形成が困難であり、20重量部未満では(A)成分の良好な分散が困難となる。

【0009】(C)成分の界面活性剤は、(A)成分の粒状物を水の中に均一に分散させ、水分散組成物の保存安定性を向上させる働きを有する。このような界面活性剤としては次のようなノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤があるが、これらの中でもノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンソルビタンエステル、ポリエチレングライコール、ポリプロピレングライコール、ジエチレングライコールトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物が例示される。アニオン系界面活性剤としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、ミリスチルベンゼンスルホン酸のようなアルキルベンゼンスルホン酸、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{SO}_3\text{H}$ のようなポリオキシエチレンモノアルキルエーテルの硫酸エステル、アルキルナフチルスルホン酸が例示される。カチオン系界面活性剤としては、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、牛脂トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヤシ油トリメチルアンモニウムヒドロキシドのような第 4 級アンモニウムヒドロキシド及びこれらの塩が例示される。また、ポリエーテル変性シリコーンも界面活性剤として例示される。これらの中でも、効果が良好なことからポリエーテル変性シリコーンの使用が好ましい。(C)成分の界面活性剤の配合量は、(A)成分 100重量部に対して 0.1~10重量部が好ましく、特に 0.5~8 重量部が好ましい。良好な分散性が得

られることから0.1重量部以上が好ましく、また得られる硬化被膜の耐熱性、耐水性からは10重量部以下とすることが好ましい。

【0010】本発明の(D)成分は、1分子中に少なくとも1個の水酸基または加水分解性基を含有するポリオルガノシロキサンのエマルジョンで、本発明の組成物に良好な皮膜形成性、基材に対する良好な密着性等を付与する。(D)成分のポリオルガノシロキサンを示す前記一般式において、R¹は同一又は異種の置換もしくは非置換の炭素数1~20の1価炭化水素基又は水素原子であり、1価炭化水素基としては前記R¹と同様な基が例示されるが、皮膜形成性からはアルキル基、特にメチル基が好ましく、基材に対する密着性、耐熱クラック性等からは、アミノ基含有基、エポキシ基含有基、アルケニル基含有基が好ましく、特にビニルフェニル基が好ましい。R²の加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、及びアシロキシ基、アミノ基、アミノキシ基、オキシム基、ケトオキシム基、アミド基、アルケニルオキシ基が例示される。R³としては、取扱い易さから水酸基、アルコキシ基が好ましく、特に水酸基が好ましい。このポリオルガノ



【0012】で示されるポリオルガノシロキサン、あるいはこれらのケイ素原子に結合したメ

チル基の一部が $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

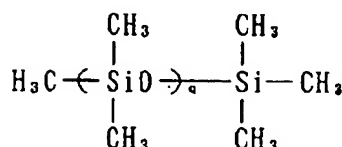
【0014】などの基で置換されたポリオルガノシロキサンを界面活性剤、水と混合して、乳化器でエマルジョンにする方法が例示される。あるいは、オクタメチルシクロテトラシロキサンのような環状ポリシロキサン単量体を界面活性剤、水と混合して乳化し、酸または塩基触媒を用いて重合させることにより、ポリオルガノシロキサンのエマルジョンを得ることもできる。このような環状ポリシロキサン単量体を用いて乳化重合を行なう場合に、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランのようなアミノシランや、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランのようなエポキシシランを添加して、アミノ基やエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンのエマルジョンを得ることもできる。さらに、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシランを用いてp-ビニルフェニル基を有するポリオルガノシロキサンのエマルジョンを得ることもできる。本発明において、このような(D)成分は、特に配合しなくても(A)、(B)、(C)成分だけで皮膜を形成することができるが、皮膜の形成性や基材に対する密着性、皮膜の耐熱クラック性、柔軟性、

シロキサンの構造は直鎖状、分枝状、環状のいずれでもよく、(D)成分のポリオルガノシロキサンを示す一般式において、a、bが、 $0 < a < 3$ 、 $0 < b < 2$ 、 $1.9 < a+b < 2.2$ を満たすものならばよいが、耐熱クラック性等からは、 $2.0 \leq a+b < 2.2$ が好ましく、直鎖状のものが好ましい。(D)成分のポリオルガノシロキサンの分子量は良好な皮膜形成性、耐熱クラック性等から1,000~1,000,000、特に10,000~600,000が好ましい。

(D)成分は、上記したポリオルガノシロキサンのエマルジョンであり、界面活性剤、水を使用して調製されるが、界面活性剤としては(C)成分と同様なものが例示され、中でもノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、ポリオルガノシロキサン100重量部に対して5~100重量部、好ましくは10~50重量部使用される。また水はポリオルガノシロキサン100重量部に対して50~1000重量部、好ましくは100~300重量部使用される。本発明の(D)成分のエマルジョンは公知の方法で得ることができる。例えば、

【0011】

【化3】



【0013】

【化4】

耐久性の向上のために(D)成分を配合することが必要である。

【0015】(D)成分の配合量は(A)成分100重量部に対してポリオルガノシロキサンのエマルジョンとして0.1~300重量部、好ましくは1.0~200重量部である。0.1重量部未満では皮膜の耐熱クラック性の付与に効果がなく、300重量部を越えると、加熱硬化性が悪くなり、本発明の目的とする有用なコーティング剤が得られなくなる。

【0016】本発明の組成物には、その他の成分として触媒、無機粒子、顔料などを配合することができる。触媒は、(A)成分が加熱により硬化する場合の触媒作用をするものであり、より低い温度での硬化を可能にし、硬化時間を短縮するなど、硬化性の改善に有効である。このような触媒としてはアルキルチタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレエート等のカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン塩；酢酸テトラメチルアン

モニウム等のカルボン酸第4級アンモニウム塩；テトラエチルペンタミンのようなアミン類；N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミン系シランカップリング剤；p-トルエンスルホン酸、フタル酸、塩酸等の酸類；アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタニウムテトラアセチルアセトネート等のチタニウム化合物等が挙げられるが、これらの他に(A)成分の縮合硬化反応の触媒となるものであれば特に制限されない。触媒の配合量は、(A)成分 100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、特に 0.5~2.5 重量部が好ましい。(A)成分は、触媒を配合しなくても加熱により硬化するが、良好な硬化性が得られることから0.01重量部以上が好ましく、また得られる硬化被膜にクラックが発生しにくく、基材に対する密着性が良好であることから、5重量部以下とすることが好ましい。触媒で水溶性のものは、そのまま本発明の分散媒である水に溶解させればよく、水に不溶で液体のものはエマルジョンとして、また水に不溶で固体のものは(A)成分と同様にして粒状物として分散させればよい。

【0017】無機粒子は(A)成分が被膜を形成するのを容易にし、被膜の強度を高め、更に界面活性剤と併用することにより水分散組成物の安定性、分散性を一層良くするという効果を示す。このような無機粒子としては、シリカ、マイカ、クレイ、カオリン、バライト、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、アルミニウムなどの粉末が例示される。またこれらの粉体をオルガノシラン、オルガノシロキサン、オルガノシラザン等で表面処理したものでよい。粒子の形状は真球状あるいは不定形のどちらでもよいが、平均粒径が30μm以下のものが好ましい。これらの中でもシリカが好ましく、特にフュームドシリカ、湿式シリカが組成物の安定性、被膜の透明性がよく、顔料配合時の彩色性がよいことから、好ましく使用される。無機粒子の配合量は、(A)成分 100重量部に対して1~9000重量部が好ましく、特に10~500重量部が好ましい。良好な効果が得られることから1重量部以上が好ましく、被膜の形成性、強度からは9000重量部以下とすることが好ましい。

【0018】顔料は、本発明の組成物を塗料等として使用する場合に配合されるが、組成物の分散性、安定性を良くするという効果も有する。顔料としては酸化亜鉛、酸化鉄、カドミウムレッド、カーボンブラック、グラファイト、セラミックブラック、酸化クロム、コバルトグリーン、ギネグリーン、カドミウムイエロー、酸化チタン、チタン系黄色顔料、コバルトブルー、コンジョウ、フタロシアニンブルーおよびこれらをシランカップリン

グ剤などで表面処理したものが例示される。顔料の配合量は、希望する色の程度により調整すればよいが、得られる被膜の特性からは、(A)成分 100重量部に対して、100重量部以下とすることが好ましい。

【0019】本発明の組成物には、さらに必要に応じてレベリング剤、消泡剤、増粘剤、染料、抗酸化剤、紫外線吸収剤、及びアルミペースト、ガラスフリット、金属粉などの増量剤、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン-アクリル樹脂などの樹脂を配合することもできる。また必要に応じて、水に可溶性有機溶媒を少量使用することもできる。

【0020】本発明の組成物は(A)~(D)成分及び必要に応じて他の成分を同時に配合して、ボールミル、三本ロール、サンドグラインダー等を用いて均一に分散させることにより得られる。(A)成分及び他の成分の粒状化はあらかじめ行っておいてもよいが、粉砕も可能なこの工程で分散と同時にすることもできる。また、(B)成分の水以外の成分を同時に配合して、ボールミル等で乾式粉砕・混合した後、(B)成分を加えて他の高速攪拌機等を使用して組成物を調製してもよい。またさらに、(D)成分のエマルジョンを別に調製し、一方他の成分から前記の方法により水分散組成物を調製して、これらを混合して本発明の組成物を調製してもよい。本発明の組成物を各種基材にスプレーコート、ディップコート、ローラーコート、フローコートあるいは注型法などの方法で塗工し、加熱することにより硬化被膜を得ることができる。

【0021】

【発明の効果】本発明の水分散シリコーン樹脂組成物は特定のシリコーン樹脂を粒状物として水に分散させ、さらにその分散液に特定のオルガノポリシロキサンのエマルジョンを配合することにより得られ、有機溶剤を使用する必要がないために取扱い上の安全性、環境衛生上の特性に優れ、また加熱硬化によって耐候性、耐熱性、耐水性、撥水性、耐熱クラック性に優れた被膜を形成する。従って、本発明の水分散シリコーン樹脂組成物は、アルミニウム、ステンレス、銅、鉄、ジュラルミンなどの金属あるいはガラス、セメント、石膏などで作られた壁材などに耐候性、耐水性、撥水性等を付与する被膜を形成する表面保護剤またはさらに良好な外観を与える塗料として有用である。

【0022】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげ、本発明を詳述する。なお、実施例中の「部」はすべて「重量部」を、「%」はすべて「重量%」を表し、粘度は25℃での値を示す。

・(A)成分の調製

合成例 1

フラスコに水1000部、アセトン50部を計り取り、その混合溶液中にメチルトリクロロシラン 0.3モル、ジメチル

ジクロロシラン 0.2モル、フェニルトリクロロシラン 0.5モルをトルエン 200部に溶解したものを攪拌しながら滴下した。滴下終了してから40分後に攪拌を止め、二層に分離した下層の塩酸水を除去し、更に上層のポリオルガノシロキサン溶液に残留している水および塩酸を、過剰のトルエンと共に減圧除去し、平均分子量5000、軟化点90℃、シラノール基含有量 4.0%のポリオルガノシロキサン樹脂固形物(A-1)を得た。このシロキサン樹脂は一般式 $(CH_3)_x(C_6H_5)_ySiO_{1.4}$ で示されるものである。

合成例2

ジメチルジクロロシランの 0.2モルをジフェニルジクロロシランの 0.2モルに替え、滴下終了してから 120分後に攪拌を止めた他は合成例1と同様にして、平均分子量12000、軟化点 110℃、シラノール基含有量 5.0%のポリオルガノシロキサン樹脂固形物(A-2)を得た。このシロキサン樹脂は一般式 $(CH_3)_x(C_6H_5)_ySiO_{1.4}$ で示されるものである。

合成例3

メチルトリイソプロポキシシラン 1.0モルとトルエン 150部との混合液をフラスコに計り取り、1%塩酸水溶液 108部をこの混合物に滴下してメチルトリイソプロポキシシランを加水分解した。さらに実施例1と同様に塩酸水を除去後、更にトルエン等を減圧除去した後、平均分子量12000、軟化点105℃、シラノール基含有量 1.2%のポリオルガノシロキサン樹脂固形物(A-3)を得た。このシロキサン樹脂は一般式 $(CH_3)_xSiO_{1.4}$ で示されるものである。

合成例4

合成例3で得られたポリオルガノシロキサン樹脂固形物(A-3) 100部、トルエン200部、トリメチルクロロシラン10部およびヘキサメチルジシラザン50部をフラスコに仕込み、加熱攪拌を行った。トルエンの還流温度で2時間加熱攪拌後、反応によって生じたアンモニア、塩酸或いはそれらの塩を水洗によって除去し、さらにトルエンを減圧除去し、平均分子量8500、軟化点90℃、シラノール基含有量 0.3%のポリオルガノシロキサン樹脂固形物(A-4)を得た。このシロキサン樹脂は一般式 $(CH_3)_xSiO_{1.4}$ で示されるものである。

【0023】・(D)成分の調製

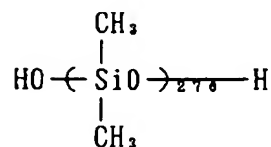
合成例5

オクタメチルシクロテトラシロキサン 400部を、ドデシルベンゼンスルホン酸50部を溶解した蒸留水 750部中に入れ、ホモキサーにより3分間攪拌し、その後、超音波分散機により5分間乳化分散させた。この混合液をコンデンサー、チッ素導入口および攪拌装置を備えたセパラブルフラスコに移し攪拌混合しながら90℃で4時間加熱し、さらに室温(25℃)で2時間放置し、その後トリエタノールアミンで中和し、(D)成分のポリオルガノシロキサンのエマルジョン(D-1)を得た。得られたオルガ

ノポリシロキサンは、ポリスチレン換算で平均分子量20,000であり、以下の一般式で示されるものであった。

【0024】

【化5】

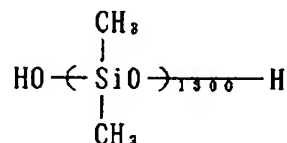


10 【0025】合成例6

90℃で6時間加熱し、その後5℃で4時間放置した他は合成例5と同様にして、(D)成分のポリオルガノシロキサンのエマルジョン(D-2)を得た。得られたオルガノポリシロキサンはポリスチレン換算で平均分子量が10万であり、以下の一般式で示されるものであった。

【0026】

【化6】

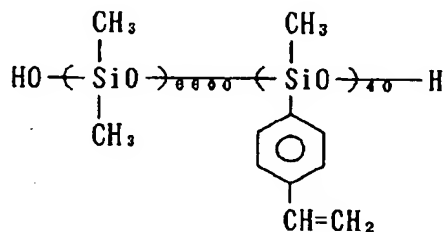


【0027】合成例7

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン 1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部を溶解した蒸留水 300部中に入れ、ホモキサーにより3分間攪拌し、その後、超音波分散機により5分間、乳化分散させた。この混合液をコンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら85℃で6時間加熱し、15℃で4時間冷却し、さらに炭酸ナトリウム水溶液で中和し、(D)成分のポリオルガノシロキサンのエマルジョン(D-3)を得た。得られたオルガノポリシロキサンはポリスチレン換算で平均分子量が50万であり、以下の一般式で示されるものであった。

【0028】

【化7】



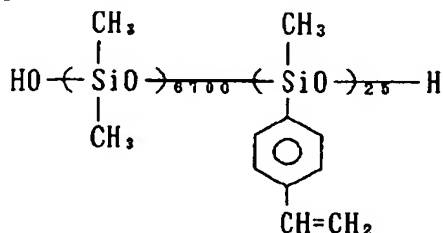
【0029】合成例8

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン 5.0部とオクタメチルシクロテトラシロキサン95.0部を用い、5℃で12時間冷却した他は合成例7と同様にして、(D)成分のポリオルガノシロキサンのエマルジョン(D-4)を得

た。得られたオルガノポリシロキサンはポリスチレン換算で平均分子量が50万であり、以下の一般式で示されるものであった。

【0030】

【化8】



【0031】実施例1

(A) 成分としてA-1 を 100部、(B) 成分の水を 150部、(C) 成分の界面活性剤としてポリエーテル変性シリコンオイル（東芝シリコン（株）製、商品名TSF4440）を 1.0 部、白色顔料の酸化チタン（石原産業（株）製、商品名 R-820）72部を計り取り、サンドグライnderで粉碎および分散させて、JIS K 5400によるツブケージ法で 15μm 以上の粒子がなくなるまで分散させた。分散後さ

らに(D)成分のD-3 を80部添加して均一な混合液に調製し、白色塗料とした。得られた白色塗料をアルミニウム基板にスプレー塗装し、室温で1時間放置後、250℃で30分間加熱硬化させて被膜を形成し、試験片とした。被膜は30μmの厚さで、鉛筆硬度Fであった。この試験片について、サンシャインウェザオメーター（JIS K 5400に準ずる）で2000時間耐候促進試験を行い、塗膜を観察したところ、試験前の塗膜と比較してほとんど変化は観察されず、良好な耐久性が確認された。さらに前記試験片を用い温水試験（60℃で10日浸漬）と沸騰水試験（3時間浸漬）を行い、塗膜を観察したところ、塗膜の剥離もなく、試験前の塗膜と比較してほとんど変化は観察されなかった。

実施例2～6

表1に示す各成分の配合および加熱硬化条件で実施例1と同様に白色塗料および試験片を作成した。さらに実施例1と同様に塗膜試験を実施した。結果を表1に示す。

表1に示すように良好な耐久性が確認された。

【0032】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A) 成分	A-1 (部)	100	—	—	100	—	—
	A-2 (部)	—	100	—	—	—	—
	A-3 (部)	—	—	100	—	—	100
	A-4 (部)	—	—	—	—	100	—
(B) 成分	水 (部)	150	150	150	150	150	150
(C) 成分	TSF4440 (部)	1	1	1	1	1	1
	酸化チタン R820 (部)	72	72	72	72	72	72
(D) 成分	D-1 (部)	—	—	—	60	—	—
	D-2 (部)	—	—	—	—	60	10
	D-3 (部)	80	—	80	—	—	70
	D-4 (部)	—	80	—	—	—	—
加熱硬化条件	温度 (℃)	250	250	200	250	300	200
	時間 (分)	30	60	30	30	30	30
塗膜試験	サンシャインウェザオメーター耐候促進試験 2000h	ほとんど変化なし	同左	同左	同左	同左	同左
	温水試験 60℃, 10日浸漬	ほとんど変化なし	同左	同左	同左	同左	同左
	沸騰水試験 3h	ほとんど変化なし	同左	同左	同左	同左	同左
	鉛筆硬度	F	HB	2H	H	HB	2H

【0033】比較例1, 2

(D) 成分を配合しない他は実施例1, 2と同様に、白色塗料および試験片を作成した。さらに実施例1と同様に塗膜試験を実施した。結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

		比較例 1	比較例 2
(A) 成分	A-1 (部)	100	—
	A-2 (部)	—	100
	A-3 (部)	—	—
	A-4 (部)	—	—
(B) 成分	水 (部)	150	150
(C) 成分	TSP4440 (部)	1	1
酸化チタン R820 (部)		72	72
(D) 成分	D-1 (部)	—	—
	D-2 (部)	—	—
	D-3 (部)	—	—
	D-4 (部)	—	—
加熱硬化 条件	温度 (°C)	250	250
	時間 (分)	30	60
塗 膜 試 験	サンシャインウェザオ メーター耐候促進試験 2000 h	わずかに クラック あり	ほとんど 変化なし
	温水試験 60°C, 10日浸漬	ほとんど 変化なし	同左
	沸騰水試験 3 h	わずかに クラック あり	同左
	鉛筆硬度	H	2 H

【0035】実施例 7、8

実施例 1、3 で用いた白色顔料の酸価チタンを水分散性タイプのアルミニウムベース（東洋アルミ（株）製、商品名：アルベースト 0500M）に変更した他は実施例 1 と同様に行い、アルミニウム粉分散塗料を得た。得られたアルミニウム粉分散塗料を軟鋼板にスプレーコートし、200℃で30分間加熱硬化させて被膜を形成し試験片とした。塗膜厚は30 μ m 厚であった。この試験片を 550℃で200時間の耐熱試験を行ったところ、被膜はセラミック化したものの基材から剥離することなく保持されていた。